

## 共役系を含んだ数種の有機化合物の酸性及び塩基性に関する量子化学的研究

著者	岩泉 正基
号	10
発行年	1959
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/23027">http://hdl.handle.net/10097/23027</a>

いわ いずみ まさ ちと  
岩 泉 正 基

授 与 学 位	理 学 博 士
学 位 授 与 年 月 日	昭和 34 年 3 月 25 日
学 位 記 番 号	理 博 第 10 号
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項
研究科，専攻の名称	東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 化学専攻
学 位 論 文 題 目	共役系を含んだ数種の有機化合物の 酸性及び塩基性に関する量子化学的 研究
指 導 教 官	東北大学教授 安 積 宏
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 安 積 宏 東北大学教授 小 泉 正 夫

論 文 目 次

序 論	
第 1 章	含窒素複素環式化合物の塩基性と電子状態.
第 2 章	含窒素複素環式化合物の近紫外可視部吸収スペクトルおよび近紫外可視部吸収スペクトルに対するプロトン附加の影響について.
第 3 章	トロボノイド化合物の酸性および塩基性について.
第 4 章	アスレノイド化合物の酸性および塩基性について.
第 5 章	酸および塩基の酸性および塩基性におよぼす置換基の影響について. ——ハメットの置換基定数に対する理論的な取扱い. ——

## 論文内容要旨

量子力学が化学の分野にとり入れられて目覚ましい発展をとげていつたが、酸および塩基の問題に関しては、他のいろいろな反応性の問題あるいは物理化学的諸現象に対する取扱いの場合とは異つて、二三の特殊な場合を除き十分な成果が上げられているとは言えない。著者はこれら酸・塩基の問題、特に共役系を含む場合の問題について量子化学的な立場に立つていろいろと検討してみた。

### 第1章 含窒素複素環式化合物の塩基性と電子状態。

先ず含窒素複素環式化合物の塩基性について、この種の塩基の塩基性を支配する種々の要素と各塩基の電子状態との間の関連性について考察し、H.C. Longuet-Higgins が主張したような、プロトンの附加の際における炭素-窒素間の交換積分の変化などについての特別の考慮を払うことなしに、反応基である窒素原子上の電子密度の大小のみで十分に説明できることを明らかにした。またこの種の塩基の電子分布の取扱いに対し、一電子近似に基づく摂動理論以外に新たに自己無撞着化分子軌道函数に摂動法を適用する方法を試みた。これらの取扱いにおいては、窒素原子からの誘起効果の伝わる効率を、脂肪酸における場合と同じように炭素鎖1個ごとに1/2.8ずつ減少していくものとみるべきであり H.C. Longuet-Higgins, L.E. Orgel あるいは双極子能率の取扱いの上で非常な成果をあげた P.O. Löwdin 等の方法はいずれもこの種の塩基の電子分布に関して正しい結果を与えるものではないと考えられた。しかし、著者の行つた方法によつては単に塩基性の問題ばかりではなく、双極子能率の問題などについても非常によい結果を得ることが可能であつた。また、実験的に得られたこの種の塩基のイオン化エネルギーと塩基性との間の関係についても、先の電子状態と塩基性との問題との関連から検討し、更にこの種の塩基の塩基性あるいはハメットの置換基定数に対し自己無撞着化分子軌道函数をもとにして取扱つた場合には、一電子近似による取扱いの場合よりもいずれも非常に良い結果が得られることを示した。

### 第2章 含窒素複素環式化合物の近紫外可視部吸収スペクトルおよび近紫外可視部吸収スペクトルに対するプロトン附加の影響について。

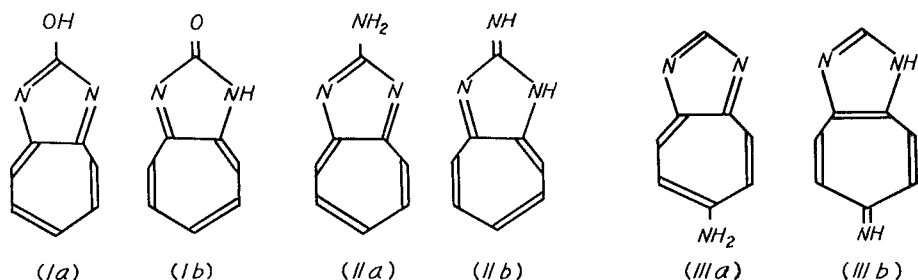
先ずピリダジン、ピリミジン、ピラジン、キノキサリンおよびフェナジンの中性分子としての状態、プロトンが1個附加した状態および2個附加した状態の近紫外吸収スペクトルをそれぞれ測定し、この種の塩基とそれに対応するポリアセンの吸収スペクトルとの類似性から、ポリアセンの吸収スペクトルに対して行われた Platt のモデルを用いて各吸収帯の帰属を決定し、更に各ポリアセンの吸収スペクトルに対する窒素置換の影響について考察すると共に、またこれら各吸収帯がプロトンの附加によつていかなる影響を受けるかを、ピリジン、キノリンなど他の窒素原子1個よりなる場合をも含めて比較検討した。一般に  $^1\text{La}$  吸収帯はプロトンの附加によつて吸収強度はあまり影響されないが、吸収の位置は長波長側に移動するのが普通であり、また  $^1\text{Lb}$  吸収帯の場合にはプロトンの附加と共に吸収強度は著しく増加するが、吸収の位置は窒素原子1個から成る場合、あるいは2個の窒素を含む場合、ピリダジンのように窒素原子が分子の一隅に集つた様な構造の場合、あるいは、1,3-ジアザベンゼンのような特殊な電子構造を持つ場合ではいずれも明らかに異つた挙動を示す。著者は、これら吸収の移動と関連させて、各励起状態における塩基性の問題を考え各塩基の励起状態の問題を考察した。そして以上の様な立場に立つて各塩基の電子状態を理論的に評価した場合には、各吸収帯の挙動が非常によく説明できることを分子軌道函数法および自由電子模型を用いて明らかにした。

### 第3章 トロポノイド化合物の酸性および塩基性について.

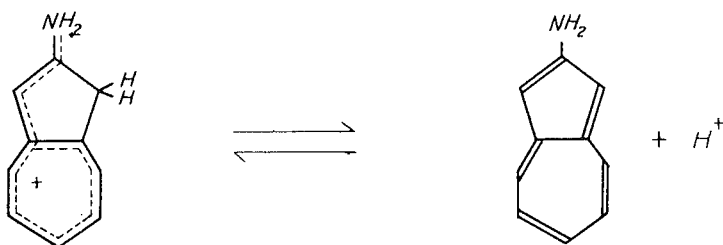
トロポノイド化合物,あるいは次章において論ずるアズレノイド化合物の場合にはそれが特異なる共役系を有するために酸性および塩基性の問題に関してもベンゼノイド化合物の場合とは異つた種々の問題が新たに生じてくるが,この章においてはトロポノイド化合物の問題を取りあげ特にその中でもアミノ誘導体の問題について反応中心の問題,不飽和7員環のもつ効果,あるいは,置換基のおよぼす影響の問題などをベンゼノイド系における場合と比較検討した.また解離定数の測定に際し,硼酸塩緩衝液を使用した際にみられる異常性の問題に関しても,金属イオンを含む場合の問題と関連させながら分光化学的立場から検討を加えた.

### 第4章 アズレノイド化合物の酸性および塩基性について

1, 3-ジアザアズレン誘導体および 2-アミノアズレンについての酸塩基解離平衡に関する問題を取りあげて検討した. 先ず 1, 3-ジアザアズレンがシンノリン, シナゾリン, キノキサリンなどナフタリン骨核を持つ他の異性体と比較して非常に強い塩基性を持つことを明らかにしてこの問題を考察した. 次いで 2-オキシ-1, 3-ジアザアズレンに関してエノル型構造 (Ia) およびケト型構造 (Ib) の存在を考えた場合の解離平衡について検討したが, その結果それは主としてケト型構造の状態で存在し, また酸性溶液においてもプロトンの附加は, アザの窒素におこりこの状態においても尚ケト型構造を持つと考えられた. また 2-アミノ-1, 3-ジアザアズレンの解離平衡についても考察し, それが, 中性分子の状態にあつては主としてアミノ型構造 (IIa) を持ち,



アミノ基とアザの窒素の塩基性とを比較した場合には後者の方がはるかに強く, プロトンの附加は第1段および第2段ともにアザの窒素におこるものと考えられた. また 6-アミノ-1, 3-ジアザアズレンの場合, それが比較的強い塩基性を示すが, これを理論的な立場からも検討し, イミノ型構造が存在する為の寄与によるのではないかと推定した. また 2-アミノアズレンの場合にはベンゼノイド系におけるアミノ誘導体の場合とは異なつて, むしろ下に示されるような解離平衡が行われていると考えるべきであることを明らかにした. その他以上の如き化合物およびそれに関連する数種のアズレノイド化合物の近紫外可視部吸収スペクトルに対しても二, 三の考察を行った.



## 第5章 酸および塩基の酸性および塩基性におよぼす置換基の影響について.

酸性および塩基性に対して置換基のもつ効果を理論的な立場から検討した. ベンゼノイド化合物の場合には, 一般に置換基の持つ効果はハメットの置換基定数によつて表現され, これに対する理論的な取扱いに関しては **H. H. Jaffé** をはじめとし二, 三の研究者により詳細に検討されてきたが, いずれも取扱い上の問題においていくつかの誤りを指摘することができる. そこでそれらの問題についていろいろ検討を行い, その誤りを是正するために今まで行われてきた方法とは全く異なつた立場からハメットの置換基定数を取扱い比較的良好の結果を得ることが出来た.

すなわち, 今までの取扱いにおける最も大きな誤りは誘起効果に対する取扱い上の問題であるが, これを理論的な面から正しく評価する事はきわめて難かしい. そこで置換基定数を誘起効果による部分と共鳴効果の寄与による部分の二つに分離して考え前者を **Roberts, Moreland** らが実験的に得た結果を利用して評価した. また後者は今までの取扱いとは異つて摂動理論を用いると他の効果と切りはなして比較的容易に評価することができる. また近紫外可視部吸収スペクトルに対する置換基の影響のうち誘起効果による寄与は比較的小さく, 主として共鳴効果が主な寄与をなしていると考えられるから, 近紫外可視部吸収スペクトルに対する置換基の効果を検討することにより置換基の共鳴効果に関する寄与を評価する為の一助とすることができる. このような立場に立つて求められた置換基定数は, 実際の値と比較してその一致は非常によく, またこのような方法によつて与えられる置換基定数の表現は, 置換基の持つ効果の意義を非常に理解しやすいものとする. また, 最近 **Taft** らによつて行われている経験的な取扱いに対しても, このような摂動法を用いた立場から考える時は, それを非常によく説明することが可能である.

## 審 査 結 果 要 旨

有機化合物の酸性および塩基性に関する理論的研究は比較的少いので著者はこの問題を取りあげ、共役系を含む有機化合物の電子状態を量子力学的に考察することによつて、塩基性および酸性との関係を検討したのがこの論文で6章にまとめてある。

序論に引き続き第1章では窒素を含んだ複素環式化合物について塩基性を支配する種々の要素と分子の電子状態との関係を考察し、プロトン附加のおこる窒素原子の電子密度の大小によつて、塩基性が説明できることを結論した。またこの種塩基の電子分布の計算に当り自己無撞着分子軌道函数法に摂動論を適用する方法を試み他の研究者の取扱つている一電子近似に基く摂動論の方法より優れた結果を与えることを示した。

第2章では数種の含窒素複素環化合物の可視部および紫外外部吸収スペクトルがプロトン附加にとつてどのように変化するかを観察し、それを量子化学的に理論的説明を試みた。

第3章はトロポノイド化合物の酸性および塩基性に関するもので、アミノ化合物の吸収スペクトルから、解離定数などを算出し、ベンゼノイド化合物と比較して、不飽和7員環の特異性を検討した。

第4章では吸収スペクトルを観測する方法によつてアズレノイド化合物のうち1,3-ジアザアズレン誘導体および $\alpha$ -アミノアズレンの酸塩基平衡に関する問題を検討し、平衡状態における分子形態およびプロトン附加がどの位置におこるかと言うようなことを推定した。

第5章は酸性および、塩基性におよぼす置換基の影響を考察した理論的研究である。ベンゼノイド化合物の置換基の影響を考えると用いられる、ハメットの置換基定数に関する他の研究者の取扱は何れも欠点を含んでいることを指摘し、著者は置換基定数を誘起効果による部分と共鳴効果による部分の二つに分離し前者を Roberts 等が実験的に得た結果を用いて評価し、後者は摂動理論によつて評価することを試みた。また紫外外部吸収スペクトルに表われた置換基の影響からも共鳴効果を吟味し、このような立場から求めた置換基定数が実験の結果とよく一致することを示した。またこのような取扱は置換基影響の内容を考察する上においても頗る有益であつたと思われる。

以上岩泉の論文は有機化合物の酸性および塩基性について量子化学的に吟味したもので、特に電子状態の取扱なり置換基の影響などについて詳細に考察して新しい興味ある結果を得たもので著者は理学博士の学位を受ける資格あるものと認めた。